2152

Über die

Einwirkung von Phosphoroxychlorid

auf

mehrfach gechlorte und bromierte Amine

der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Leo Aschner

aus

Laurahütte i. Schl.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

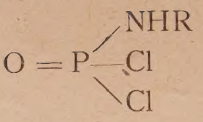
Die Reste des Phosphoroxychlorides $PO Cl_2$ und $PO Cl$ lassen sich ebenso wie die Reste des Phosphortrichlorides $P Cl_2$ und $P Cl$ auf verschiedene Weise in organische Verbindungen einführen. Substituiert man ein oder zwei Chloratome des Phosphoroxychlorides durch aromatische Aminreste, so gelangt man zu Verbindungen, bei welchen die Reste $PO Cl_2$ und $PO Cl$ an Stickstoff gebunden sind.

Um eine einheitliche Bezeichnung für diese Körper einzuführen, nannte sie A. Michaelis[1] N-Phosphine zum Unterschied von den wahren Chlor- resp. Oxychlorphosphinen, bei denen die Reste PCl_2, $P Cl$, $POCl_2$, $PO Cl$ direkt an Kohlenstoff gebunden sind.

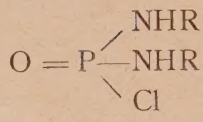
Je nachdem ein, zwei oder drei Chloratome substituiert sind, unterscheidet man primäre und sekundäre N-Oxychlorphosphine

---

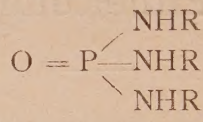
[1]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 2556.



beziehungsweise



und tertiäre N-Phosphinoxyde



Am längsten bekannt sind die tertiären N-Phosphinoxyde, während die N-Oxychlorphosphine erst in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen waren.

H. Schiff[1] stellte im Jahre 1857 zuerst das tertiäre N-Phosphinoxyd des Anilins, das Orthophosphorsäureanilid $(C_6H_5NH)_3 \equiv P = O$ dar, welches später von A. Michaelis und v. Soden[2] eingehend untersucht wurde, da es mit dem Triamidotriphenylphosphinoxyd

$$(C_6H_4NH_2)_3 \equiv P = O$$

isomer ist.

P. Rudert[3] stellte die entsprechenden homologen Verbindungen des o- und p-Toluidins dar.

---

[1]) Annalen 101, S. 303.
[2]) Annalen 229, S. 335.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Von den sekundären Phosphinen gelang es erst G. Schulze[1], die Chloride zu isolieren, während von A. Michaelis und v. Soden[2] nur die Dianilido-orthophosphorsäure und von P. Rudert[3] die Di-Para-toluido- und die Di-Orthotoluidoorthophosphorsäure erhalten wurde.

Von den primären N-Oxychlorphosphinen war von O. Wallach und Heymer[4] schon früher ein Derivat erhalten worden.

Durch Zutropfen von Anilin und Phenol zu Phosphoroxychlorid und Behandeln des entstandenen Produktes mit Natronlauge entstand der Phenolester des primären Anilin-n-oxychlorphosphin

$$C_6H_5NH.P=O(OC_6H_5)_2,$$

welcher von G. Schulze[5] direkt aus dem primären Phosphin durch Behandeln mit trockenem Phenol erhalten wurde.

G. Schulze stellte das primäre Phosphin dar durch Erhitzen von einem Molekül salzsauren Anilins mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade während einer Zeitdauer von 24 Stunden.

Dieses primäre Phosphin, welches er in gut ausgebildeten, beständigen Krystallen erhielt, bildete das Ausgangsmaterial für eine grosse Anzahl von Estern und gemischten tertiären Phosphinen.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1894. Ber. d. Chem. Ges. 27 S. 2574.

[2]) Annalen 229, S. 335.

[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

[4]) Ber. d. Chem. Ges. 1875.

[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

Es folgten dann im Anschluss hieran die Arbeiten von P. Otto[1], W. Heinrici[2] und E. Silberstein[3] über die Einwirkung von $POCl_3$ auf Diphenylamin, p-Chloranilin, p-Bromtoluidin, Dichloranilin u. a. m., welche im wesentlichen die früheren Resultate bestätigten.

P. Otto hat ferner aus dem sekundären N-Oxychlorphosphin, welches nicht isoliert werden konnte, durch Abspaltung von Salzsäure einen Körper erhalten, der die Formel

$$C_6H_4ClN = PO — NHC_6H_4Cl$$

besass, also analog dem Diazoamidobenzol zusammengesetzt war und als Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid bezeichnet wurde.

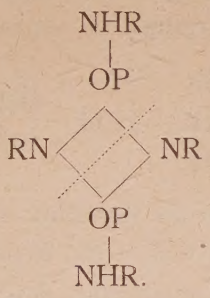
Diese Körperklasse zeichnet sich besonders durch den sehr hohen Schmelzpunkt und die vollständige Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aus. Eisessig löst wohl diese Verbindungen, jedoch unter Spaltung in tertiäres Phosphin, freies Amin und Phosphorsäure.

Sowohl aus dieser Reaktion, wie auch aus dem Verhalten der Oxyphosphazokörper gegen Wasser, Alkohol oder Natronlauge im eingeschmolzenen Rohr bei 150° C., als auch aus der Einwirkung von Äthylalkohol und Phenol auf die Oxyphosphazo-Verbindungen ist die Annahme wahrscheinlich, dass diesen

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. „ 1895.
[3]) Inaug.-Diss. „ 1896.

Körpern ein doppeltes Molekulargewicht zukomme, und dass sie jedenfalls einen viergliederigen Ring bilden.



Beim Kochen mit Eisessig spaltet sich die Verbindung unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser.

$$\left(O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right)_2+3H_2O=$$

$$O=P\begin{matrix}NHR\\-NHR\\NHR\end{matrix}+H_3PO_4+NH_2R.$$

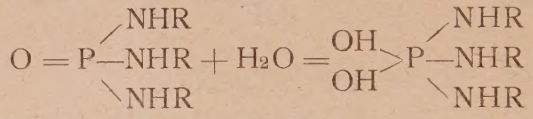
Erhitzt man die Phosphazoverbindungen im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser, Alkohol oder Natronlauge, so werden, wie Silberstein[1] gezeigt hat, Derivate der Pentahydroxylphosphorsäure gebildet, indem vier Moleküle Wasser aufgenommen werden.

Diese Verbindungen entstehen aber auch aus den tertiären Phosphinen durch Aufnahme von einem Molekül Wasser, so dass man die Reaktion wohl in der Weise annehmen kann, dass sich zunächst nach

---

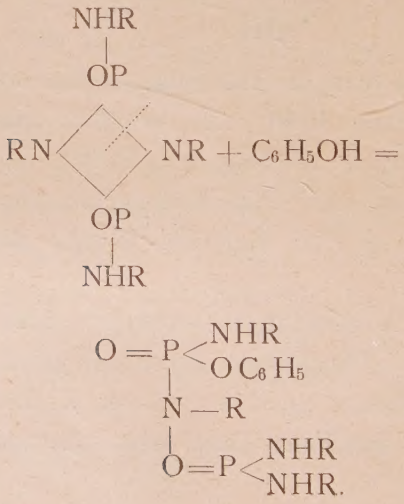
[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

obiger Formel das tertiäre N-Phosphinoxyd bildete und dieses dann unter Aufnahme von noch einem Molekül Wasser in ein Derivat der Pentahydroxylphosphorsäure überging.

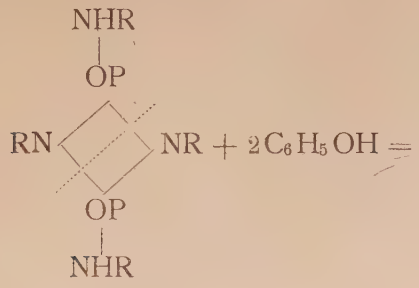


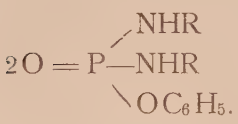
Noch mehr auf die Annahme eines viergliedrigen Ringes hindeutend waren die Resultate, die Silberstein bei der Einwirkung von einem und zwei Molekülen Phenol auf die Oxyphosphazo-Verbindungen erhielt.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Phenol wurde eine Bindung des Ringes unter Hinzutritt von einem Molekül Phenol gelöst.



Im anderen Falle waren beide Bindungen unter Zerfall des doppelten Moleküls gelöst, und es entstanden zwei Moleküle des Phenolesters der sekundären N-Phosphinsäure





Durch den Eintritt von Halogenatomen in den Kern der aromatischen Amine traten in deren Verhalten gegen Phosphoroxychlorid keine wesentlichen Abweichungen ein, wie die Untersuchungen von Otto[1] über das p-Chloranilin, Silberstein[2] über m-Chloranilin, m- und p-Bromanilin, und Heinrici[3] über das Dichloranilin ergeben haben.

Diese Verbindungen besitzen noch sämtlich einen stark basischen Charakter.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. „ 1896.
[3]) Inaug.-Diss. „ 1895.

In vorliegender Arbeit hatte ich nun auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis Phosphoroxychlorid auf mehrfach bromierte und gechlorte aromatische Amine einwirken lassen, die einen nur schwach basischen, bezw. neutralen Charakter besassen, um zu untersuchen, in welcher Weise die Anwesenheit stark elektronegativer Gruppen im Kern auf den Gang der Reaktionen wirkt.

Zur Ausführung der Arbeit wurden gewählt:

1. Dibromanilin,
2. Trichloranilin,
3. Tribromanilin.

Beim Dibromanilin, welches noch basische Eigenschaften besitzt und ein beständiges salzsaures Salz bildet, verliefen die Reaktionen ganz analog, wie die in den Arbeiten von Heinrici und Silberstein angeführten.

Anders verhielten sich dagegen Trichlor- und Tribromanilin, welche beide schon völlig neutrale Eigenschaften besitzen.

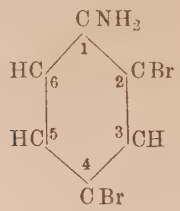
Die primären Phosphine, welche durch Einwirkung von 1 Molekül $POCl_3$ auf 1 Molekül freies Amin hergestellt wurden, bildeten sich leicht, wichen aber in ihren Eigenschaften von denen des primären Phosphins, des Dibromanilins, ab; denn es gelang nicht, Ester und gemischte tertiäre Phosphine darzustellen, da jedesmal eine Spaltung eintrat, indem das Amin regeneriert wurde. Auch die Oxy-

phosphazokörper zeigten ein abweichendes Verhalten. Beim Kochen mit Eisessig wurde die Dibromanilin-Verbindung in tertiäres Phosphin gespalten, während die Oxyphosphazoverbindungen des Trichlor- und Tribromanilins sich aus viel kochendem Eisessig wieder unverändert in mikrokrystallinischer Form abschieden.

Auch gegen Natronlauge zeigten die Oxyphosphazoverbindungen, wie im folgenden berichtet wird, abweichende Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

Darstellung des m-Dibromanilin.



$C_6H_3Br_2NH_2$.

Die gechlorten und gebromten Aniline sind bekanntlich zuerst von A. W. von Hofmann[1] aus den betreffenden chlor- und bromhaltigen Substitutionsprodukten des Isatins dargestellt worden.

E. T. Mills[2] hat eine Methode zur Darstellung dieser Körper beschrieben, welche sich von der Hofmannschen vorteilhaft auszeichnet. Sie besteht in der Überführung des Acetanilids in resp. Brom- oder Chloracetanilid und nachheriger Destillation dieser Verbindungen mit Ätzkali.

---

[1]) Annalen 53, 1.

[2]) Proceedings of the London Society X, 589 (1860).

Peter Griess[1] benutzte nun die Vorteile, welche die Bereitung von Bromanilin nach der Millsschen Methode bietet, auch bei der Darstellung des Dibromanilins.

Um zu diesem Zwecke zunächst das Acetanilid in Dibromacetanilid zu verwandeln, verteilt man es in Wasser und fügt so lange Brom zu, bis alles Acetanilid in eine rötliche harzige Masse verwandelt ist. Das so entstandene rohe Dibromacetanilid wird nach Entfernung des Wassers sogleich der Destillation mit Kali unterworfen, wobei das Dibromanilin in Öltropfen übergeht, die bald zu einer rötlich-weissen Krystallmasse erstarren. Das so erhaltene Produkt enthält aber stets Beimengungen von Tribromanilin und Bromanilin. Von beigemengtem Tribromanilin trennt man es durch Auflösen in erwärmter, mässig konzentrierter Salzsäure, welche das Tribromanilin ungelöst lässt.

Um auch etwa vorhandenes Bromanilin zu entfernen, verdampft man die salzsaure Lösung zur Trockene und versetzt dann mit heissem Wasser. Durch diese Operation wird das salzsaure Bromanilin nicht verändert, während das Dibromanilin seine Salzsäure verliert und in Wasser unlöslich wird, sich also durch ferneres Waschen mit Wasser vollständig vom Bromanilin befreien lässt.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das Dibromanilin in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 79,5° C. liegt.

---

[1]) Annalen 121, 266.

Zur Herstellung von salzsaurem Dibromanilin wurden 25 g desselben in Äther gelöst und mit gasförmiger Salzsäure übersättigt. Das salzsaure Salz schied sich alsbald als ein weisser Brei ab, der so lange auf dem Filter mit Äther ausgewaschen wurde, bis das Abfliessende mit $AgNO_3$ nicht mehr reagierte.

Dibromanilin-n-oxychlorphorphosphin.

$C_6H_3Br_2.NH.POCl_2$.

Ein Molekül völlig trockenes, salzsaures Dibromanilin wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Unter starker Salzsäuregasentwickelung erfolgte die Lösung des salzsauren Dibromanilin, und es hinterblieb eine bräunlich gelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wasserfreiem unter 50° siedendem Petroläther nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte.

Zur Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorides wurde die Krystallmasse auf der Saugpumpe wiederholt mit wasserfreiem Petroläther schnell ausgewaschen und aus einer erwärmten Mischung von wenig Benzol und viel Petroläther umkrystallisiert.

Das Dibromanilin-n-oxychlorphosphin schied sich darin in weissen harten, an der Luft nicht rauchenden Krystallen aus, welche einen Schmelzpunkt von 134° C. besassen.

Es ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, schwer in Petroläther.

Von Wasser wird es leicht zersetzt, wässerige Alkalien lösen es unter Bildung von Salzen der N-Phosphinsäure.

Mehrfache Versuche, die

Dibromanilin-n-phosphinsäure

$$C_6H_3Br_2NH.P=O<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

aus diesen Lösungen durch Salzsäure abzuscheiden, führten zu keinem Resultate, da der entstehende voluminöse Niederschlag nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser sich als Dibromanilin erwies, während im Filtrat Phosphorsäure nachgewiesen wurde.

Wohl gelang es aber, durch Einwirkung von Metallsalzlösungen auf schwach ammoniakalische Lösungen des primären Phosphins, als auch durch direkte Einwirkung von Alkoholen und Basen, sowohl Salze und Ester der N-Phosphinsäure, als auch gemischte tertiäre Phosphine zu erhalten.

Die Analyse der frisch umkrystallisierten Verbindung ergab folgendes Resultat:

Chlorbestimmung:

0,4212 g Substanz ergaben 0,3233 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 19,02 %.	19,26 %.

Dibromanilin-n-phosphinsaures Kupfer.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Dibromanilin-n-oxychlorphosphin in schwacher, wässriger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer entstand sofort ein voluminöser blaugrüner Niederschlag, welcher abfiltriert und solange ausgewaschen wurde, bis das Abtropfende mit $AgNO_3$ keine Chlorreaktion mehr gab.

Nach dem Trocknen bildete es ein grünliches Pulver, welches infolge seiner gänzlichen Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

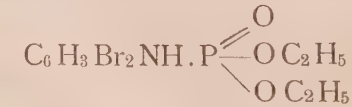
Phosphor wurde in dieser Verbindung qualitativ nachgewiesen.

Eine vorgenommene quantitative Kupferbestimmung ergab von 0,6214 g Substanz 0,1298 g Cu O.

Dies entspricht einem Gehalte von:

Gefunden:	Berechnet:
Cu — 16,34 %.	16,07 %.

Dibromanilin-n-phosphinsäure-Äthylester.



5 g Dibromanilin-n-oxychlorphosphin wurden im

Kolben mit einem Überschusse von absolut wasserfreiem Alkohol vorsichtig erwärmt. Schon bei etwa 60° C. trat eine lebhafte Reaktion ein, welche auch nach Entfernung der Flamme noch eine Zeit lang andauerte.

Nach etwa 10 Minuten hörte die Reaktion auf und das Gemisch wurde noch weiterere 15 Minuten in der Siedetemperatur des Alkohols erhalten.

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung des überschüssigen Alkohols in viel kaltes Wasser gegossen, worin sich nach kurzer Zeit der Ester als hellbraunes Öl am Boden des Gefässes abschied.

Nach mehrfachem Durchschütteln mit Wasser wurde das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über frisch geglühtem kohlensaurem Kali getrocknet.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb der Ester in kleinen blättrigen Krystallen, welche zur Entfernung eines flüssig gebliebenen bräunlichen Bestandteiles auf Thonplatten abgesaugt wurden.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther wurde der Ester analysenrein erhalten in weissen, kleinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 114° C. lag.

Er ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, vollständig unlöslich in kaltem Wasser.

Von siedendem Wasser wird er unter Abscheidung der freien Base zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

0,2024 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 12° C. 6,8 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von

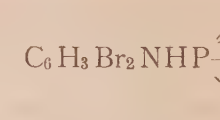
Gefunden:	Berechnet:
N = 3,98 %.	3,62 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Von 0,3112 g angewandter Substanz wurden erhalten: 0,3516 g CO_2 und 0,2214 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 30,81 %.	31,01 %.
H = 3,94 „	3,62 „

Dibromanilin-n-phosphinsäure-Kalium-Äthylester.



Heinrici[1] erhielt bei der Darstellung des Monobromparatoluidin-n-phosphinsäure-Äthylesters auch das Kaliumsalz dieser Verbindung und erklärte die Bildung dieses Salzes aus dem Wassergehalte des angewandten Äthers.

Ein Versuch, den ich bei der Darstellung des Dibromanilin-n-phosphinsäure-Äthylesters mit stark wasserhaltigem Äther ausführte, bestätigte diese Annahme.

---

[1]) W. Heinrici, Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Beim Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat schieden sich nach zwölfstündigem Stehen in der Ätherschicht weisse glänzende Krystallblättchen aus, welche auch in erwärmtem Äther unlöslich, dagegen leicht in Wasser löslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 264° C.

Die Bildung des Kaliumsalzes ist so zu erklären, dass sich neben dem neutralen auch ein saurer Ester gebildet hat, auf welchen das Kaliumkarbonat in der angeführten Weise eingewirkt hat.

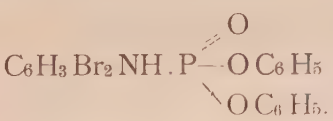
Der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erteilte das Salz die charakteristische Kaliumfärbung.

Das Kalium wurde als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

0,1620 g angewandter Substanz ergaben 0,0961 g K_2PtCl_6, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
K = 9,54 %.	9,82 %.

Dibromanilin-n-phosphinsäure-Phenylester.



Zwei Moleküle völlig wasserfreien, frisch fraktionierten Phenols wurden mit einem Molekül Dibromanilin-n-oxychlorphosphin in einem Kölbchen auf dem Ölbade erhitzt.

Bei ungefähr 140° erfolgte die Reaktion und wurde bei erhöhter Temperatur noch heftiger, indem grosse Mengen Salzsäuregas entwichen.

Nach ungefähr einer Stunde, und nachdem die Temperatur auf ca. 170° C. gestiegen war, war die Reaktion beendet.

Der dicke dunkelbraune, zähflüssige Kolbeninhalt wurde zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ausgewaschen und das abgeschiedene braune Öl mit Äther aufgenommen.

Die ätherische Lösung wurde mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb der Phenolester in krümligen Krystallen, die mit einer rötlichen Flüssigkeit durchtränkt waren.

Nach dem Absaugen auf Thonplatten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich den Phenolester in langen, glänzenden Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° C. lag.

An der Luft färbte er sich nach einiger Zeit rötlich.

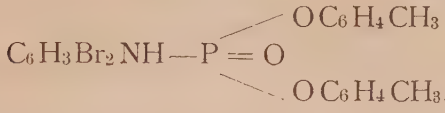
Der Ester besitzt vollkommen neutrale Eigenschaften, ist in Alkohol und Äther leicht, in kaltem Wasser unlöslich, von siedendem Wasser wird er unter Abspaltung von Dibromanilin, Phenol und Phosphorsäure zersetzt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Von 0,2104 g Substanz wurden 0,3428 g CO_2 erhalten und 0,0572 g H_2O, enteprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 44,43 %.	44,72 %.
H = 3,02 „	2,89 „

Dibromanilin-n-phosphinsäure-p-Kresylester.



Ein Molekül Dibromanilin - n - oxychlorphosphin wurde mit zwei Molekülen wasserfreiem p-Kresol im Ölbade auf ca. 180° C. erhitzt.

Gleich nach der Verflüssigung trat die Veresterung unter lebhafter Salzsäuregasentwickelung ein und war nach ungefähr einer halben Stunde beendet.

Der schwarzbraune, ölige Rückstand wurde zunächst zur Entfernung etwa überschüssigen p-Kresols mit verdünnter Natronlauge behandelt und alsdann in alkoholischer Lösung mit frisch geglühter Tierkohle gekocht.

Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung krystallisierte der Ester in weissen, glänzenden Blättchen, die in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich waren und einen Schmelzpunkt von 158° C. besassen.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

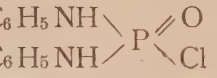
0,2214 g Substanz lieferten 0,3792 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

Hieraus ergiebt sich:

Gefunden:	Berechnet:
C = 46,72 %.	46,96 %.
H = 3,84 „	3,52 „

Versuch zur Darstellung eines sekundären Dibromanilin-n-oxychlorphosphins.

G. Schulze[1] gelang es, durch Erhitzen von zwei Molekülen salzsauren Anilins mit einem Molekül Phosphoroxychlorid das Dianilin-n-oxychlorphosphin



darzustellen.

Er erhielt ein Gemenge der primären und sekundären Verbindung, welche durch Wasser leicht getrennt werden konnten.

Nach dieser Darstellungsmethode versuchte ich nun, das sekundäre Phosphin des Dibromanilins darzustellen, was mir indessen nicht gelang.

Erhitzte ich das Gemenge von salzsaurem Dibromanilin mit Phosphoroxychlorid auf ungefähr 120° C., so bildete sich das primäre Phosphin in geringer Menge. Wurde die Temperatur gesteigert bis auf etwa 180°, so bildete sich das weiter unten

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

näher beschriebene Oxyphosphazodibrombenzol-dibromanilid.

Das sekundäre Phosphin war demnach nicht zu erhalten.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Diese Verbindungen wurden sehr leicht erhalten durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf das primäre Dibromanilin-n-oxychlorphosphin.

Sie zeichnen sich sämtlich durch ihre grösse Beständigkeit und gute Krystallisationsfähigkeit aus.

Ich liess auf das Dibromanilin-n-oxychlorphosphin einwirken:

1. Anilin,
2. o-Toluidin,
3. Piperidin.

Dibromanilindianilin-n-phosphinoxyd.

$$O = P \begin{cases} NH\,C_6H_3Br_2 \\ NH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5. \end{cases}$$

Vier Moleküle reines, frisch fraktioniertes Anilin wurden mit einem Molekül Dibromanilin-n-oxychlorphosphin in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt.

Gleich nach der Verflüssigung trat eine lebhafte Reaktion ein, und es schied sich an den kälteren

Teilen des Gefässes ein lockeres Sublimat von salzsaurem Anilin in reichlicher Menge ab.

Nach ungefähr 15 Minuten schien die Reaktion beendet und die glasartig erstarrte Masse wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins und etwa vorhandenen unveränderten Anilins mit Wasser und verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht.

Der übrigbleibende gelb-braune Rückstand löste sich schwer in heissem absoluten Alkohol, leichter in Eisessig, aus dem er sich in kleinen weissen Nadeln ausschied.

Dieselben wurden auf Thonplatten getrocknet und zur Entfernung des noch anhaftenden Eisessigs mehrere Tage im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Gegen Wasser, Säuren und Alkalien ist der Körper sehr indifferent.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 225° C.

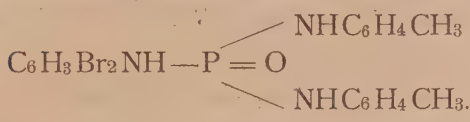
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1532 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 14° C. = 11,58 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,73 %.	8,96 %.

Dibromanilin-di-o-toluidin-n-phosphinoxyd.



Diese Verbindung entsteht, analog wie die vorhergehende, durch Erhitzen von 1 Molekül $POCl_3$ mit vier Molekülen Dibromanilin-n-oxychlorphosphin.

Der nach Beendigung der Reaktion mit Wasser behandelte Kolbeninhalt wird in Alkohol gelöst und zur Krystallisation gebracht.

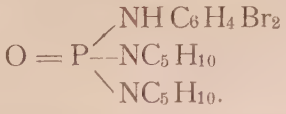
Die Verbindung krystallisiert in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 214° C. liegt, ihr physikalisches Verhalten schliesst sich vollständig der vorhergehenden Verbindung an.

Phosphorbestimmung:

0,2074 g Substanz ergaben 0,0467 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
P = 6,31 %.	6,09 %.

Dibromanilin-di-piperidin-n-phosphinoxyd.



Bei der Einwirkung von vier Molekülen Piperidin auf ein Molekül Dibromanilin-n-oxychlorphosphin trat schon in der Kälte eine sehr heftige Reaktion unter starkem Zischen ein.

Zuletzt wurde noch eine Zeit lang erhitzt und der Kolbeninhalt mit Wasser gekocht, um das salzsaure Piperidin zu entfernen.

Der Rückstand wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Das Piperidid krystallisiert in schönen weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 186° C. liegt.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther und sehr beständig.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2254 g Substanz ergaben 0,3425 g CO_2 und 0,0972 g HO_2, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 41,49 %.	41,29 %.
H = 4,82 „	5,16 „

Tertiäres Phosphinoxyd des Dibromanilin.

$$O = P\begin{cases} NHC_6H_3Br_2 \\ NHC_6H_3Br_2 \\ NHC_6H_3Br_2. \end{cases}$$

Sechs Moleküle Dibromanilin wurden in einem Kolben über freier Flamme geschmolzen, hierauf ein Molekül Phosphoroxychlorid hinzugefügt und ungefähr 20 Minuten bei mässiger Flamme erhitzt.

Während der Reaktion sublimierte an den kälteren Teilen des Kolbens reichlich salzsaures Dibromanilin. Das Reaktionsprodukt erstarrte bald zu einer festen

Masse von bläulicher Farbe und wurde zur Entfernung des salzsauren Dibromanilin zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und hierauf auf der Saugpumpe solange mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Abtropfende keine Chlorreaktion mehr gab.

Das zurückbleibende Pulver löste sich in Alkohol mit violett-blauer Farbe und wurde mit frisch geglühter Tierkohle längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Es gelang jedoch nicht, aus dieser Lösung farblose, analysenreine Krystalle zu erhalten; dieselben waren stets von bläulicher Farbe.

Ich versuchte deshalb, das tertiäre Phosphin aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser auszufällen.

Aus der so erhaltenen milchigen Flüssigkeit schied sich nach mehrstündigem Absetzen ein weisser amorpher Niederschlag ab, der, in Alkohol gelöst und zur Krystallisation gebracht, kleine verfilzte Nadeln ergab, denen nur noch ein schwacher bläulicher Schimmer anhaftete.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 261 ° C.

Das tertiäre Phosphin ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig und ist gegen Wasser sehr beständig.

Eine Sticktoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2404 g angewandter Substanz ergaben bei

einem Barometerstand von 767 mm Druck und einer Temperatur von 12° C. 10,8 ccm N = 0,0129 g N.

Dies entspricht einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,36 %.	5,27 %.

Verhalten des Dibromanilin-n-phosphinoxyds gegen Salpetersäure.

P. Rudert[1] versuchte in seiner Arbeit, das tertiäre Phosphin des o-Toluidins zu nitrieren, um zu einem Trinitroderivat zu gelangen. Das Phosphorsäure-o-Toluid zeigte sich indes wenig widerstandsfähig, und der Nitrierungsversuch führte nur zu einem unvollkommenen Resultate.

Otto[2] indes glückte diese Nitrierung vollkommen bei dem tertiären Phosphin des p-Chloranilin.

Dadurch veranlasst, versuchte ich eine Nitrierung des tertiären Phosphinoxydes des Dibromanilin. Ich löste das tertiäre Phosphin in Eisessig und setzte konzentrierte Salpetersäure im Überschuss hinzu.

Bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich die Flüssigkeit schwach gelblich und nahm beim Erwärmen eine blutrote Färbung an.

Nachdem ich das Gemisch ungefähr 5 Minuten lang erhitzt hatte, goss ich dasselbe noch heiss in

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

kaltes Wasser, worauf sich sofort ein gelber amorpher Niederschlag zu Boden setzte.

Nach wiederholtem Auswaschen löste ich den erhaltenen Körper in Eisessig, woraus er sich wieder als ein mikrokrystallinisches Pulver ausschied.

Eine Prüfung des wässerigen Filtrates auf Phosphorsäure ergab eine reichliche Menge davon und berechtigte zu der Annahme, dass die Nitrierung nur unvollkommen erfolgt war. Dies bestätigte auch eine vorgenommene Stickstoffbestimmung.

Ähnliche Versuche, die Nitroverbindung rein darzustellen, führten zu keinem befriedigenden Resultate.

Oxyphosphazo-Dibrombenzol-Dibromanilid.

$C_6H_3Br_2NH:PO.NC_6H_3Br_2$.

Zwei Moleküle trockenes salzsaures Dibromanilin, welches vorher mit soviel wasserfreiem Xylol angerührt wurde, dass dasselbe einen dickflüssigen Brei bildete, wurden mit einem Molekül Phosphoroxychlorid in einem geräumigen Rundkolben am Rückflusskühler zwölf Stunden im Ölbade auf ungefähr 120° C. erhitzt.

Nach dieser Zeit war fast alles salzsaure Salz unter starker Salzsäuregasentwickelung in Lösung übergegangen und die Temperatur wurde auf 160° C. erhöht.

Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssig-

keit, es schieden sich am Rande weisse Massen aus, welche schnell zunahmen und nach fünfstündigem Erhitzen bei 160° C. war der ganze Kolbeninhalt zu einer harten, gelblich-weissen Masse erstarrt.

Der Kolben wurde nun zertrümmert, die Masse in einem Mörser fein zerrieben und längere Zeit mit Wasser gekocht, um etwa vorhandenes unverändertes salzsaures Dibromanilin- oder primäres N-Oxychlorphosphin zu entfernen. Diese Operation wurde einige Male wiederholt, alsdann das abfiltrierte Pulver eine Stunde lang mit Alkohol und eine halbe Stunde mit Äther am Rückflusskühler erhitzt, um regeneriertes Dibromanilin und einige färbende Beimengungen zu entfernen.

Nach diesen Operationen blieb das Reaktionsprodukt als ein blendend weisses, körniges Pulver zurück, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Siedendes Wasser, heisse Salzsäure oder Natronlauge wirken nicht auf die Verbindung ein; nur heisser Eisessig löste die Verbindung allmählich und zwar unter Spaltung in das bereits oben beschriebene tertiäre Phosphin des Dibromanilins in Phosphorsäure und Dibromanilin.

Die Spaltung geschieht nach folgender Formel:

$$2\,(C_6H_3Br_2NH.PO.N.C_6H_3Br_2) + 3\,H_2O =$$

$$P{=}O{-}\begin{matrix}C_6H_3Br_2NH\\ C_6H_3Br_2NH\\ C_6H_3Br_2NH\end{matrix} + P{=}O(OH)_3 + C_6H_3Br_2NH_2.$$

Natronlauge wirkte beim Erwärmen unter ge-

wöhnlichem Druck nicht ein, dagegen trat beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 150° C. die oben angeführte Spaltung in tertiäres Phosphin ein.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 335° C.

Heinrici[1] und Silberstein[2] hatten die Oxyphosphazo-Verbindungen einiger aromatischer Amine dargestellt und erhielten bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes nach der üblichen Methode der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat stets ungenügende Resultate. Hingegen lieferten die Kohlenstoffbestimmungen auf nassem Wege nach dem Messinger'schen[3] Verfahren durch Oxydation der Substanz mittelst Schwefel-Chromsäure recht befriedigende Zahlen.

Auch in diesem Falle ergab eine nach diesem Verfahren ausgeführte Analyse ein günstiges Resultat.

Die Bestimmung des Gesamtbromgehaltes wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk im Rohr ausgeführt.

Kohlenstoffbestimmung:

0,3112 g Substanz ergaben 0,2970 g CO_2 = 0,081 C.

Gefunden:	Berechnet:
C = 26,02 %	26,37 %

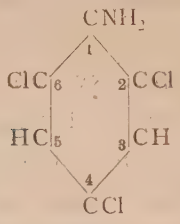
[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[3]) Berichte 23, 2756.

Brombestimmung:

0,3286 g Substanz ergaben 0,4519 AgBr, entsprechend 0,1923 Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 58,61 %	58,82 %

Darstellung des Trichloranilins.



Diese Verbindung bildet sich sehr leicht beim langsamen Durchleiten von Chlor durch Anilin.

Zu diesem Zwecke wurden 186,0 g Anilin in 750,0 g Eisessig gelöst und solange Chlor eingeleitet, bis der Apparat um 206 g zugenommen hatte.

Bei dieser Operation bildet sich stets etwas Trichlorphenol, welches dadurch entfernt wurde, dass der erhaltene Krystallbrei der Destillation mit Natronlauge unterworfen wurde, wobei nur das Trichloranilin in Form von Öltropfen überging, die in kaltem Wasser bald krystallinisch erstarrten. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird es rein erhalten und besitzt einen Schmelzpunkt von 77,5 ° C.

Trichloranilin-n-oxychlorphosphin.

$C_6H_2Cl_3NH.POCl_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ging ich direkt vom Trichloranilin aus und liess auf 1 Molekül 2 Moleküle Phosphoroxychlorid einwirken.

Das Reaktionsgemisch, welches auf dem Wasserbade 24 Stunden lang erhitzt wurde, war nach dieser Zeit unter starker Salzsäuregasentwickelung zu einer klaren braunen Flüssigkeit geschmolzen, welche auf Zusatz von wasserfreiem Petroläther in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei erstarrte.

Zur Entfernung überschüssigen Phosphoroxychlorides wurde die Krystallmasse wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt und aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Petroläther umkrystallisiert.

Man erhielt das primäre Phosphin auf diese Weise in farblosen, kleinen, spitzen Krystallen, die an der Luft ziemlich beständig waren.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 128° C.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Von Wasser wird es leicht, namentlich beim Erwärmen, zersetzt.

Von wässrigen Alkalien wird es unter Bildung von Salzen der n-Phosphinsäure klar gelöst, doch gelang es nicht, aus diesen Lösungen die Säure selbst zu isolieren.

Fällte man z. B. eine Lösung des Trichloranilin-n-oxychlorphosphin in verdünnter Ammoniakflüssig-

keit mit Salzsäure, so erwies sich der entstandene reichliche Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen als Trichloranilin, während im Filtrat Phosphorsäure nachgewiesen wurde.

Der Chlorgehalt der Seitenkette wurde durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge im Stöpselglase ermittelt und ergab folgendes Resultat:

0,3914 g Substanz lieferten 0,3625 AgCl = 0,0881 Cl, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 22,51 %.	22,65 %.

Versuche zur Darstellung von Estern nnd gemischten tertiären Phosphinen des Trichloranilins.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, gelang es nicht, Ester und gemischte tertiäre Phosphine des Trichloranilins darzustellen.

Die Versuche wurden genau unter denselben Bedingungen, wie beim Dibromanilin angestellt, und es zeigten sich sowohl beim Trichloranilin-n-oxychlorphosphin, wie auch bei dem später zu besprechenden Tribromanilin-n-oxychlorphosphin genau dieselben Erscheinungen.

Es war in den Waschwässern stets Phosphorsäure nachzuweisen, während der mit Alkohol aufgenommene Rückstand stets aus regeneriertem Trichlor- resp. Tribromanilin bestand.

Die Verbindungen konnten demnach nicht erhalten werden.

Es ist anzunehmen, dass infolge der im Kern befindlichen stark elektronegativen Gruppen und der dadurch bedingten vollständigen Neutralität der Ausgangsmaterialien der Rest des Phosphoroxychlorides — $POCl_2$ — nur sehr locker mit dem Aminreste verbunden ist und die eventuell entstandenen Ester resp. tertiären Phosphine durch Wasser resp. Natronlauge sofort wieder zersetzt wurden.

Eine Reihe modificierter Versuche, aus den Reaktionsprodukten die gesuchten Körper durch Alkohol, Äther oder Chloroform zu isolieren, gelangen nicht.

Desgleichen war es nicht möglich, das sekundäre und tertiäre Phosphin zu erhalten.

Oxyphosphazo-Trichlorbenzol-Trichloranilid.

$C_6H_2Cl_3N:PO.NH.C_6H_2Cl_3$.

In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 2 Moleküle Trichloranilin mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid auf dem Ölbade erhitzt und ungefähr 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 130° C. erhalten. Es entwichen reichliche Mengen von Salzsäuregas, die bei zunehmender Temperatur noch stärker auftraten.

Die Temperatur wurde nun auf ungefähr

180° C. erhöht, worauf sich an den Wandungen weisse feste Massen ausschieden, die fortwährend zunahmen, sodass nach ungefähr 4 Stunden der ganze Kolbeninhalt zu einer harten weisslichen Masse erstarrt war.

War dieser Punkt eingetreten, so wurde der Kolben zertrümmert, die harte Masse zerrieben und genau, wie beim Dibromanilin angegeben, mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt.

Das Oxyphosphazo-Trichlorbenzol-Trichloranilid hinterblieb als ein weisses, körniges Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 285° C. lag.

Es ist unlöslich in den bekannten Lösungsmitteln. Heisser Eisessig löst es nach längerem Kochen.

Es tritt aber hierbei nicht die beim Oxyphosphazo-Dibrombenzol-Dibromanilid angeführte Spaltung in tertiäres Phosphin ein, sondern der Körper scheidet sich beim Erkalten unverändert in mikrokrystallinischer Form aus.

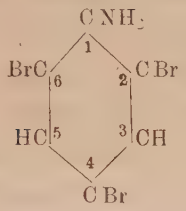
Auch gegen Natronlauge blieb die Verbindung selbst beim Erhitzen im Rohre unverändert. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden auch hierbei nach dem bewährten Verfahren von Messinger ausgeführt.

Kohlenstoffbestimmung:

0,3624 g Substanz ergaben 0,4396 CO_2 = 0,1172 C, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 32,34 %	32,72 %

Darstellung von Tribromanilin.



$C_6H_2Br_3NH_2$.

Anilin wird mit soviel trockenem Brom versetzt, dass die Mischung nach einiger Zeit vollständig krystallinisch erstarrt, worauf man Alkohol und noch so viel Brom hinzufügt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet.

Der graugrüne Krystallbrei von mässig reinem Tribromanilin wird von der gefärbten Mutterlauge getrennt, welche Bromwasserstoff und die Zersetzungsprodukte des Alkohols enthält. Das Rohprodukt wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in farblosen langen Nadeln rein erhalten, deren Schmelzpunkt bei 118° C. liegt.

Tribromanilin-n-oxychlorphosphin.

$C_6H_2Br_3NH.POCl_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte analog derjenigen des Dibrom- und Trichloranilins.

Ein Molekül Tribromanilin wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid im Ölbade auf 130° C. erhitzt.

Aus der alsbald entstandenen gelb-braunen Flüssigkeit entwichen reichliche Mengen Salzsäuregas, welche nach ungefähr 20 Stunden aufhörten.

Das Reaktionsprodukt wurde nun mit wasserfreiem Petroläther übergossen und in eine Kältemischung gestellt, worauf sich ein Krystallbrei bildete, der zur Entfernung überschüssigen Phosphoroxychlorides zu wiederholten Malen mit Petroläther ausgeschüttelt und aus einer Mischung von Benzol mit Petroläther umkrystallisiert wurde.

Die erhaltenen weissen Krystallnadeln sind an trockener Luft ziemlich beständig und besitzen einen Schmelzpunkt von 148° C.

In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften reihen sie sich vollständig dem primären Phosphin des Tribromanilins an.

Es gelang auch hier nicht, die entsprechende Säure, Ester und gemischte tertiäre Phosphine, sowie das tertiäre Phosphin selbst darzustellen.

Eine Chlorbestimmung der frisch umkrystallisierten Verbindung führte zu folgendem Ergebnis:

0,3042 g Substanz ergaben 0,1974 Ag Cl = 0,0488 Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 16,04 %.	15,88 %.

Oxyphosphazotribrombenzoltribromanilid.

$C_6H_2Br_3N:PO.NHC_6H_2Br_3$.

Dieser Körper konnte genau so dargestellt werden, wie der entsprechende des Trichloranilins, aus zwei

Molekülen Tribromanilin und einem Molekül Phosphoroxychlorid.

Er stellt ein weisses, sandiges Pulver dar, welches sich aus heissem Eisessig unverändert in mikrokrystallinischer Form ausscheidet.

Auch gegen Natronlauge ist er beständig.

Sein Schmelzpunkt konnte nicht genau festgestellt werden, da er bei 350° C. verkohlte.

Auch bei diesem Körper wurde die Kohlenstoffbestimmung nach dem Messingerschen Verfahren ausgeführt.

0,3829 g Substanz lieferten 0,2772 CO_2 = 0,0756 C, entsprechend einem Gehalte von

Gefunden:	Berechnet:
C = 19,74 %	20,45 %

Die Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Oxyphosphazokörper werden fortgesetzt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir zu jeder Zeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.